

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: Ju-Kil Lee, et al.)
)
FOR: ONE-PART POLYURETHANE RESIN)
)
 COMPOSITION, METHOD OF PREPARING)
)
 THE SAME, AND METHOD OF PREPARING)
)
 A PAINT COMPOSITION HAVING THE SAME)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Korean Patent Application No. 2003-0031895 filed on May 20, 2003. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicant hereby claims the benefit of the filing date of May 20, 2003, of the Korean Patent Application No. 2003-0031895, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By:



Troy J. LaMontagne
Reg. No. 47,239
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Fax: (860) 286-0115
PTO Customer No. 23413

Date: June 27, 2003

대한민국특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

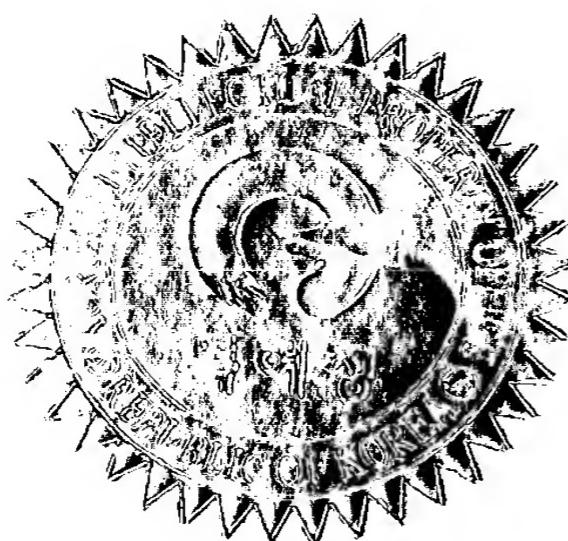
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0031895
Application Number

출원년월일 : 2003년 05월 20일
Date of Application MAY 20, 2003

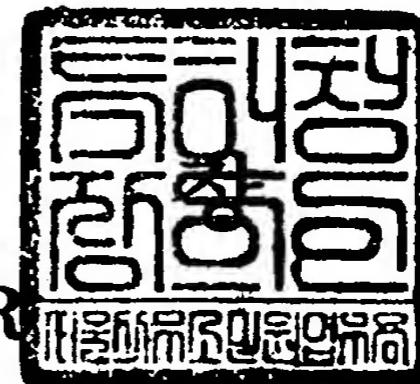
출원인 : 주식회사 디피아이
Applicant(s) DPI CO., LTD.



2003 년 06 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.20
【발명의 명칭】	1 액형 폴리우레탄 수지 조성물, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 도료의 제조방법
【발명의 영문명칭】	HYBRID POLYURETHANE RESIN COMPOSITION, METHOD OF PREPARING THE SAME, AND METHOD OF PREPARING PAINT HAVING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 디피아이
【출원인코드】	1-1998-000756-1
【대리인】	
【성명】	박영우
【대리인코드】	9-1998-000230-2
【포괄위임등록번호】	2001-006518-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이주길
【성명의 영문표기】	LEE, Ju Kil
【주민등록번호】	581110-1786219
【우편번호】	463-060
【주소】	경기도 성남시 분당구 이매동 142 아름마을 선경아파트 601-1002
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김희종
【성명의 영문표기】	KIM, Hee Jong
【주민등록번호】	701219-1550619
【우편번호】	425-080
【주소】	경기도 안산시 단원구 초지동 736 그린빌주공 15단지 아파트 1508동 701호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
박영우 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 3 면 3,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 13 항 525,000 원

【합계】 557,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

작업성 및 내약품성이 우수한 동시에 혼성반응이 균일하게 진행된 1액형 폴리우레탄 수지 조성물, 이의 제조방법 그리고 이러한 폴리우레탄 수지 조성물을 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물 도료의 제조방법을 제공한다. 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지 20 내지 50중량%, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 50 내지 80중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지 혼합물과 촉매를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물 및 이의 제조방법, 그리고 이러한 폴리우리탄 수지를 포함하는 도료의 제조방법을 제공한다. 촉매에 의해 건조 시간 조정 및 광택 증가 효과의 달성이 가능하여 실 도장 조건에 따라 응용 적용 폭이 다양하여 다용도로 적용 가능한 새로운 1액형 폴리우레탄 바니쉬 조성물을 제공할 수 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

1액형 폴리우레탄 수지 조성물, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 도료의 제조 방법 {HYBRID POLYURETHANE RESIN COMPOSITION, METHOD OF PREPARING THE SAME, AND METHOD OF PREPARING PAINT HAVING THE SAME}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 건조가 신속하여 재도장성이 우수하고 완전 경화 후의 내약품성이 뛰어난 1액형 폴리우레탄 수지 조성물 및 이를 포함하는 도료의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 기계적 물성 및 화학적 물성이 뛰어난 1액형 폴리우레탄 수지 조성물 및 이를 포함하는 도료의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 목재 도장용 수지는 용도에 따라서 매우 다양하며 목재의 눈 메움을 위한 니트로 셀룰로즈를 함유하는 락카 도료가 1액형 도료의 주종을 이룬다. 그러나 이러한 락카 도료는 건조성이 우수한 반면 전반적인 도료로서의 내약품성 및 경도 등의 물성에 치명적인 결함이 있으며, 그 외 1액형 도료로는 자외선 경화형 도료가 있는데 고가의 자외선 경화 설비와 도료가 필요한 문제점이 있다.
- <3> 이 밖에도 다양한 폴리올과 우레탄 경화제에 의한 이액형 도료와 에시드 경화형 이액형 도료가 목재를 이용한 최종 제품의 용도 및 특성에 따라서 다양하게 이용되고 있다. 그러나 이액형 도료는 사용시에 주제와 경화제를 혼합해야 하는 작업 조건 때문

에 가사시간을 민감하게 고려해야 하고, 2회, 3회의 재도장 시간이 길고, 폴리올 및 우레탄 경화제의 특성에 따라서 경화조건을 상온건조 또는 가열건조 등으로 나누어서 사용해야 하므로 많은 작업시간과 이에 따른 경비가 추가로 소요된다.

<4> 따라서 목재의 눈 메움이 우수하고, 하도, 상도 도료로서 신속히 건조되어 재도장 시간이 단축된 장점을 가지며, 동시에 이액형 도료의 문제점인 가사시간과 같은 까다로운 작업조건이 없으며, 경화 후에 경도 및 내약품성이 우수한 새로운 1액형 폴리우레탄 도료가 요구된다. 이러한 요구를 충족시키는 1액형 폴리우레탄 수지에 대한 발명이 대한민국특허출원 제10-2001-0088903호에 기재되어 있다. 즉, 경성 세그먼트 폴리우레탄 및 연성 폴리우레탄 세그먼트를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 제공함으로써 상술한 종래 기술의 문제점을 극복하고, 작업성 및 재도장성 등의 특성이 우수한 1액형 폴리우레탄 수지 조성물이 기재하고 있다.

<5> 그러나 상기 기술에 의하는 경우 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지의 혼성반응이 균일하지 못하게 될 우려가 있고, 이에 따라 습기 경화시 경화속도 차이에 의한 부분적인 광택 저하 및 재도장시 윙클링(wrinkling) 현상 등의 문제점이 발생하여 도막의 결함을 유발시키기도 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<6> 따라서, 본 발명의 제1 목적은 작업성 및 내약품성이 우수한 동시에 혼성반응이 균일하게 진행된 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 제공하는데 있다.

<7> 본 발명의 제2 목적은 상기 폴리우레탄 수지 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.

<8> 본 발명의 제3 목적은 상기 폴리우레탄 수지 조성물을 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물 도료의 제조방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<9> 상술한 본 발명의 제1 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 초기 건조성을 빠르게 하여 재도장성 시간을 단축해주는 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지 20 내지 50중량% 및 도장시 롤러 및 스프레이 작업성을 원활하게 해주며 코팅제로서의 역할을 하는 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 50 내지 80중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지 혼합물, 및 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지의 혼성(hybrid) 반응에 사용되는 촉매를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 제공한다.

<10> 상술한 본 발명의 제2 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 준비하고, 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 20 내지 50 중량% 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지 혼합물에 대하여 촉매 0.01 ~ 1.0 %를 첨가하여 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 혼성중합하여 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

<11> 상술한 본 발명의 제3 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 준비하는 단계, 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 20 내지 50 중량% 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 혼성중합하여 폴리우레탄 수지를 제조하는 단계, 제조된 폴리우레탄 수지를 용제에 용해하여 도료

를 제조하는 단계, 및 도료에 촉매를 첨가하는 단계를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 도료의 제조방법을 제공한다.

<12> 본 발명에 따른 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 사용하여 목재의 눈 메움 및 하도, 상도 도장용 도료를 제조하면 기존의 1액형 도료가 가지는 내약품성 및 경도 등의 물성에 치명적인 결함의 문제점을 향상시킬 수 있다. 또한 경화 후에는 경도 및 내약품성이 우수하고 또한 촉매에 의해 건조 시간 조정 및 광택 증가 효과의 달성이 가능하여 실 도장 조건에 따라 응용 적용 폭이 다양하여 다용도로 적용 가능한 새로운 1액형 폴리우레탄 바니쉬 조성물을 제공할 수 있다.

<13> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

<14> 본 발명에 따른 1액형 폴리우레탄 수지 조성물은 목재의 눈 메움 및 하도, 상도 도장용 도료에 사용되어 기존의 1액형 도료의 문제점을 해결한 것이다. 즉, 기존의 1액형 도료의 내약품성 및 경도 등의 물성저하를 극복하고, 건조 시간 조정이 가능하여 실 도장 조건에 따라 응용 적용 폭이 다양하게 하기 위하여 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지 20 내지 50중량% 및 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지와 촉매를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 제공한다. 본 발명의 수지 조성물을 포함하는 도료는 1액형 도료와 이액형 도료의 문제점을 향상시 목재의 눈 메움 및 하도, 상도 도장용 도료로 사용될 수 있다.

<15> 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지에는 톨루엔 디이소시아네이트를 이용한 트라이머 또는 트리올의 어덕터, 1,6헥사메틸렌 디이소시아네이트의 트라이머 또는 뷰렛 반응으로 얻은 수지, 이소포론 디이소시아네이트의 트라이머 또는 트리올의

어덕터, 디페닐 메탄 디이소시아네이트의 트라이머 또는 트리올의 어덕터 수지 등을 이용할 수 있다.

<16> 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지는 폴리 에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올과 네오펜틸 글리콜, 메틸프로판디올, 1.6헥산디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1.4부틸렌글리콜, 1.3부틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 케스터오일 등으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 알코올류와 툴루엔 디이소시아네이트, 1.6헥사메틸렌 디이소시아네트, 이소포론 디이소시아네이트, 디페닐 메탄 디이소시아네이트 등으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 이소시아네이트류를 반응시켜 수득할 수 있다.

<17> 바람직하게는, 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지의 형성에 사용되는 상기 알코올류는 폴리 에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 폴리올 및 네오펜틸 글리콜, 메틸프로판디올, 1.6헥산디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 케스터오일로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

<18> 본 발명에서 상기 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 얻기 위해서 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지의 혼합비율은, 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 20 내지 50%의 범위를 갖고, 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지가 80 내지 50%의 범위를 갖고 혼합되어야 한다.

<19> 바람직하게는, 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지는 20% 내지 50% 범위를 갖어야 한다. 만약, 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 20%

이하로 혼합되면, 건조성이 떨어져 재도장 시간이 길어지며 완전 경화 후에 바니쉬의 경도가 떨어질 수 있다. 그리고, 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 50% 이상 초과되어 혼합되면, 완전경화 후에 도막이 너무 강하여 약간의 충격에도 부스러져 도료로서의 필름을 형성하기가 어렵기 때문이다.

<20> 바람직하게는, 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지는 50% 내지 80% 범위를 갖어야 한다. 막약, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지가 80% 이상 초과되어 혼합되면, 건조성이 떨어져 재도장 시간이 길어지며 완전 경화 후에 바니쉬의 경도가 떨어질 수 있다. 그리고, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지가 50% 이하가 되면, 완전 경화 후에 도막이 너무 강하여 약간의 충격에도 부스러져 도료로서의 필름을 형성하기가 어렵기 때문이다.

<21> 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지에 이용되는 폴리올 및 글리콜 중에서 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올은 선형의 타입이고, 중량 평균 분자량이 500 내지 3000인 폴리올의 함량은 상기 폴리올과 글리콜의 총 몰비를 기준으로 할 때 30 내지 70몰% 범위 내에서 설계되어야 바람직하다. 상기 폴리올의 중량 평균 분자량이 500 이하가 되면, 필름을 형성 할 수 있는 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 얻을 수 없다. 그리고, 상기 폴리올의 중량 평균 분자량이 3000이상을 초과하면, 수지의 점도가 너무 높아져 롤러 및 스프레이 작업성이 저하되고, 또한, 경성 세그먼트(Hard Segment)의 폴리우레탄 수지 부분이 너무 커져서 도막의 경도와 내약품성이 저하 될 수 있다.

<22> 또한 상기 폴리올 및 글리콜 총 몰비에 대하여 폴리올의 함량이 30% 이하가 되면, 저분자의 글리콜 함량이 70% 이상이 되어 연성(Soft)한 성질의 도막을 얻을 수 없어 필

름 형성이 어렵게 된다. 그리고, 상기 폴리올 및 글리콜 총 몰비에 대하여 폴리올의 함량이 70% 초과되면 상기 저분자의 글리콜 함량이 30% 이하가 되어 도막이 너무 연성(soft)한 성질을 갖게되어 건조성 및 경도, 내약품성 등이 저하된다.

<23> 본 발명에서는 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 혼합(Hybrid) 하였을 때 NCO%를 4 내지 15%가 되도록 설계하여야 바람직하다. 상기 NCO%가 4% 이하가 되면 습기와의 반응에 의한 우레아(Urea) 반응의 경화 밀도가 떨어져 경도 및 내약품성이 저하될 수 있다. 그리고 상기 NCO%가 15% 초과되어 설계되면 도장 후 도막이 너무 딱딱하여 깨져 필름 형성이 어렵고 장시간 보관 할 수 있는 저장성이 떨어질 수 있다.

<24> 본 발명에서 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 혼합(Hybrid) 하였을 때 균일한 반응에 의한 NCO % 유지 및 미 반응 NCO%를 최소화하고 도장 후 균일한 경화 도막 형성을 위해 촉매가 사용된다. 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와의 반응이 균일하지 않으면 공기 경화, 즉 습기 경화시 경화 속도 차에 의해 부분적인 광택 저하와 재 도장시 윙크링(Wrinkling)현상이 발생되어 도막 결함의 원인이 되기도 한다.

<25> 촉매로는 모포린계와 아민계, 그리고 금속염이 주로 사용된다. 구체적으로 본 발명에서는 메틸 모포린, 에틸 모포린, 트리에틸아민, 디메칠 벤질아민, 디메칠에탄올아민, 에틸렌디아민, 디메틸라우릴아민, 디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸에칠렌디아민, 테트라메틸헥사메틸렌디아민, 1.3.5 트리디아미노메틸페놀(예를 들면, ANCHOR CHEMICAL사 제조 상표명 K54), 1,4디아자-(2,2,2)비

사이클로옥탄(예를 들면, AIR PRODUCT사 제조 상품명 Dabco), 헥사메틸트리에틸렌테트라아민, Pb-나프티네이트, Pb-옥토에이트, 디부틸틴디라우리레이트, 틴에틸헥사노에이트, 지르코늄옥토에이트, 지르코늄나프티네이트중에서 적어도 하나를 사용할 수 있다.

- <26> 특히 3급 아민계와 Pb(납), 또는 Sn(주석)을 포함하는 금속염 또는 화합물이 바람직하고, 사용량은 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 총량대비 중량비로 0.01 ~ 1.0 %범위에서 사용한다.
- <27> 촉매량이 0.01 % 이하에서는 촉매 효과가 미약하여 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와의 경화 속도차이를 줄일 수가 없어 속 경화성이 요구되는 곳에 재 도장 적용 시 Wrinkling 현상이 발생될 수 있고 1.0 % 이상에서는 속 경화되면서 도막의 광택 저하와 저장성 저하는 물론 형성된 필름이 충격이나 외부 조건에 따라 쉽게 깨어지는 문제점이 발생한다. 바람직하게는 중량비로 0.1 ~ 0.5 % 범위가 가장 적합하다.
- <28> 그리고 본 발명은 상술한 1액형 폴리우레탄 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.
- <29> 우선, 상술한 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 준비한 후, 상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 20 내지 50 중량% 및 상기 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지 혼합물에 대하여 촉매 0.01 ~ 1.0 %를 첨가하여 상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 상기 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 혼성중합한다.
- <30> 본 발명에서 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 혼합(Hybrid) 하였을 때 균일한 반응에 의한 NCO % 유지 및

미 반응 NCO%를 최소화하고 도장 후 균일한 경화 도막 형성을 위해 촉매가 사용된다.

경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와의 반응이 균일하지 않으면 공기 경화, 즉 습기 경화시 경화 속도 차에 의해 부분적인 광택 저하와 재 도장시 윙크링(Wrinkling)현상이 발생되어 도막 결함의 원인이 되기도 한다.

<31> 상기 촉매로는 위에서 언급한 모포린계와 아민계, 그리고 금속염이 주로 사용된다. 구체적으로 본 발명에서는 메틸 모포린, 에틸 모포린, 트리에틸아민, 디메칠 벤질아민, 디메칠에탄올아민, 에틸렌디아민, 디메틸라우릴아민, 디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸에칠렌디아민, 테트라메틸헥사메틸렌디아민, 1.3.5 트리디아미노메틸페놀(예를 들면, ANCHOR CHEMICAL사 제조 상표명 K54), 1,4디아자-(2,2,2)비사이클로옥탄(예를 들면, AIR PRODUCT사 제조 상품명 Dabco), 헥사메틸트리에틸렌테트라아민, Pb-나프티네이트, Pb-옥토에이트, 디부틸틴디라우리레이트, 틴에틸헥사노에이트, 지르코늄옥토에이트, 지르코늄나프티네이트중에서 적어도 하나를 사용할 수 있다.

<32> 특히 3급 아민계와 Pb(납), 또는 Sn(주석)을 포함하는 금속염 또는 화합물이 바람직하고, 사용량은 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 총량대비 중량비로 0.01 ~ 1.0 %범위에서 사용한다.

<33> 촉매량이 0.01 % 이하에서는 촉매 효과가 미약하여 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와의 경화 속도차이를 줄일 수가 없어 속 경화성이 요구되는 곳에 재 도장 적용시 윙클링 현상이 발생될 수 있고 1.0 % 이상에서는 속 경화되면서 도막의 광택 저하와 저장성 저하는 물론 형성된 필

름이 충격이나 외부 조건에 따라 쉽게 깨어지는 문제점이 발생한다. 바람직하게는 중량 비로 0.1 ~ 0.5 % 범위가 가장 적합하다.

<34> 즉, 폴리우레탄 수지의 혼성반응에 촉매를 첨가하는 경우, 건조시간 단축과 경도 및 광택의 증가 효과를 달성할 수 있다. 이와 같이 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 제조할 때 촉매를 사용할 수도 있지만, 후술하는 바와 같이 우선 상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물 제조한 후에 이를 실제 도장하는 단계에서 작업환경이나 요구조건에 따라 촉매를 사용할 수도 있다.

<35> 즉, 본 발명은 상술한 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 포함하는 도료의 제조방법을 제공한다. 이 경우 혼성중합 반응시 직접 투입하는 것이 아니라, 도장시 도장 환경 즉, 온도나 작업 조건에 따라 도료에 투입하는 방법이다.

<36> 먼저, 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 준비한 후 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 20 내지 50 중량% 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 촉매를 첨가하지 않고 혼성중합하여 폴리우레탄 수지를 제조한다.

<37> 이어서, 상기 제조된 폴리우레탄 수지를 용제에 용해하여 도료를 제조한다. 여기서, 제조된 상기 폴리우레탄 수지에 대하여 용제를 5 내지 20중량%를 사용하며, 용제는 크실렌, 툴루엔, 또는 메틸에틸 케톤(methyl ethyl ketone: MEK) 등의 케톤류 등을 사용할 수 있다.

<38> 이어서, 상기 제조된 도료에 상기 폴리우레탄 수지 혼합물에 대하여 0.01 ~ 1.0 %의 촉매를 첨가하여 1액형 폴리우레탄 수지 도료를 제조한다. 상기 촉매는 원액으로 직접 투

입하기도 하고 작업의 편리성을 위해 용제에 희석하여 투입하기도 한다. 또한 상기 도료에 촉매를 첨가한 후, 상기 촉매가 포함된 도료를 교반하여 촉매가 도료에 균일하게 혼합되도록 하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

- <39> 이와 같이 촉매를 폴리우레탄 수지 혼성중합시에 사용하지 않고, 작업시에 도료에 적용하여 사용함으로써 구체적인 작업환경 및 조건에 맞도록 사용할 수 있다.
- <40> 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하기로 한다.

<41> [실시예 1]

<42> (연성 세그먼트 폴리우레탄 수지의 제조)

<43> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 승온 장치를 부착하였다. 여기에 네오펜틸 글리콜 52g, 1.4 부틸렌 글리콜 45g, 폴리올 510g을 혼합하여 40℃에서 용해하였다. 상기 폴리올은 에테르 폴리올로서 중량 평균 분자량이 1000이고, 수산기 값(Hydroxyl Value)이 105 내지 110이다. 이후에, 툴루엔 디이소시아네이트 392g을 넣어 75℃에서 미반응 툴루엔 디이소시아네이트가 0.3% 이하가 되도록 충분히 반응시킨 다음 부틸 아세테이트를 이용하여 고형분이 50%가 되고, NCO%가 6.4%인 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 얻었다.

<44> (1액형 폴리우레탄 수지 조성물 제조)

<45> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다. 여기에 상기 수득된 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 700g과 부틸 아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 16±0.2 %인 툴루엔 디이소시아네이트 트라이머 300g과 촉매로 틴에틸 헥사노에이트 0.3g을 혼합하였다. 이로 인해, 연성 세그먼

트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 70/30의 비율로 혼성화(Hybrid)되어, NCO%가 9.1 내지 9.4%인 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 얻었다.

<46> [실시 예 2]

<47> (연성 세그먼트 폴리우레탄 수지의 제조)

<48> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다. 여기에 네오펜틸 글리콜 42g, 1.4 부틸렌 글리콜 45g, 트리메틸올프로판 9g, 폴리올 510g을 혼합하여 40℃에서 용해하였다. 상기 폴리올은 에테르 폴리올로서 중량 평균 분자량이 1000이고, 수산기 값(Hydroxyl Value)이 105 내지 110이다. 이후에 툴루엔 디이소시아네이트 392g을 넣어 75℃에서 미반응 툴루엔 디이소시아네이트가 0.3% 이하가 되도록 충분히 반응시킨 다음 부틸 아세테이트를 이용하여 고형분이 50%가 되고, NCO%가 6.3%인 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 얻었다

<49> (1액형 폴리우레탄 수지 조성물 제조)

<50> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다. 여기에 상기 수득된 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 600g과 부틸 아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 16±0.2%인 툴루엔 디이소시아네이트 트라이머 300g과 에틸 아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 17±0.5인 툴루엔 디이소시아네이트에 트리메틸올 프로판이 어덕터된 수지 100g에 촉매로 1,4디아자-(2,2,2)비사이클로옥탄(상품명 Dabco로 시판중임, AIR PRODUCT사)을 0.2g을 혼합하였다. 이로 인해, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레

탄 수지가 60/40의 비율로 혼성화(Hybrid)되어, NCO%가 10.1 내지 10.4%인 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 얻었다.

<51> [실시예 3]

<52> (연성 세그먼트 폴리우레탄 수지의 제조)

<53> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다.

여기에 메틸프로판디올 67.5g, 1.4 부틸렌 글리콜 45g, 폴리올 450g을 혼합하여 40℃에서 용해하였다. 상기 폴리올은 에스테르 폴리올로서 중량 평균 분자량이 1800이고, 수산기 값(Hydroxyl Value)이 60 내지 65이다. 이후에, 툴루엔 디이소시아네이트 392g을 넣어 75℃에서 미반응 툴루엔 디이소시아네이트가 0.3% 이하가 되도록 충분히 반응시킨 다음 부틸 아세테이트를 이용하여 고형분이 50%가 되고, NCO%가 6.6%인 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 얻었다.

<54> (1액형 폴리우레탄 수지 조성물 제조)

<55> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다. 여기에 상기 수득된 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 700g과 부틸 아세테이트로 고형분이 50%로 회석되어 NCO%가 16±0.2%인 툴루엔 디이소시아네이트 트라이머 300g과 촉매로 디부틸린디라우리레이트 0.3g을 혼합하였다. 이로 인해, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지 조성물 얻었다.

<56> [실시예 4]

<57> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다. 여기에 실시에 3에서 얻은 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 600g과 부틸 아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 16±0.2%인 툴루엔 디이소시아네이트 트라이머 300g과 에틸아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 20.5 내지 22%인 1.6헥사메틸렌 디이소시아네이트 트라이머 100g과 촉매로 틴에틸 헥사노에이트 0.3g을 혼합하였다. 이로 인해, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 60/40의 비율로 혼성화(Hybrid)되어, NCO%가 10.8 내지 11.2%인 1액형 폴리우레탄 수지 조성을 얻었다.

<58> [비교예 1]

<59> 2ℓ 용량을 갖는 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기 및 승온 장치를 부착하였다. 여기에 실시에 1에서 얻은 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 700g과 부틸 아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 16±0.2%인 툴루엔 디이소시아네이트 트라이머 300g을 별도 촉매 없이 상온에서 혼합하였다. 이로 인해, 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지와 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 70/30의 비율로 혼성화(Hybrid)되어, NCO%가 9.1 내지 9.4%인 1액형 폴리우레탄 수지 조성을 얻었다.

<60> [비교예 2]

<61> 실시예 3과 같이 연성 시그먼트 폴리우레탄 수지 700g과 부틸 아세테이트로 고형분이 50%로 희석되어 NCO%가 16±0.2%인 툴루엔 디이소시아네이트 트라이머 300g을 촉매 사용 없이 혼합하여 NCO%가 9.2 내지 9.6%인 1액형 폴리우레탄 수지 조성을 얻었다.

<62> [비교예 3]

<63> 눈메꿈 및 하도용으로 니트로 셀룰로즈 타입의 락카를 사용하고, 상도용으로는 수산기 값(Hydroxyl Value)이 130 내지 150이고, 오일%가 30%인 알키드 수지 폴리올에 NCO%가 17±0.5인 툴루엔 디이소시아네이트에 트리메틸올 프로판이 어덕터된 경화제를 각각의 당량비로 1/1이 되도록 이액형으로 경화시켜 본 발명의 바니쉬와 비교 시험하였다.

<64> 상기 어덕터된 수지는 범용적으로 툴루엔디이소시아네이트를 비롯하여 설명된 이소시아네이트류의 모노머에 트리메틸올프로판을 3/1의 비율로 혼합하여 합성되어 이소시아네이트 관능기가 3개인 상태로 합성되어 국제 및 국내에서도 도료용으로 범용적으로 사용되는 수지이다.(툴루엔디이소시아네이트와 트리메틸올프로판을 3/1의 비율로 반응시켜 불휘발분이 75%로 희석하면 NCO%가 13±0.5인 어덕터 수지가 대표적이다.)

<65> 상기 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리우레탄 수지 조성물을 바니쉬로 적용하여 확인된 물성을 표1에 다음과 같이 나타내었다.

<66> 이때 사용되는 소지로는 사무실이나 가정집의 마루판용으로 많이 사용되는 오크목재(참나무)를 이용하여, 률러 도장으로 도장한 다음 상온에서 자연건조 시켜 물성을 확인하였다.

<67> 【표 1】

목재용 폴리우레탄 수지 도장시험

물 성		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
건조성 (분)	눈메움	3	5	4	8	8	12	12
	하도	3	5	4	8	10	15	12
	상도	4	6	7	10	15	25	90
광택(60°)	100	100	100	100	98	98	95	
부착성 (Cross-cut)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
내산성	5%황산	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	5%질산	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	5%염산	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
내알칼리성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
저장성	양호	측정불가						
연필경도	3H+	2H	3H	2H	3H	2H+	H	

<68> 상기 표 1에서 각 도료의 특성을 표시하는 평가 항목은 다음을 의미한다. 소지 또는 상도와의 밀착성의 항목에서 ◎는 매우 양호, ○는 양호, △는 보통 그리고 X는 불량을 의미한다.

<69> 상기 표1에서의 나타난 각 특성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 먼저 눈메움 및 하도, 상도의 건조성은 재도장을 할 수 있는 시간으로 확인하였고, 기타 물성은 상온에서 48시간 건조 후에 물성을 확인하였다. 그리고 광택은 ASTM-D-523, 부착성은 NCCA-II-20 방법으로 실시하였고, 내산성은 각각 4시간씩 침적하여 도장된 부위의 스웨링 및 표면 상태의 변화 정도로서 확인하였다. 또한 내알칼리성은 20% 농도의 가성소다를 이용하여 4시간 동안 침적하여 내산성에서와 동일한 방법으로 비교하였고 연필 경도는 NCCA-II-12 방법으로, 저장성은 1리터 캔 용기에 완전 밀폐하여 60°C에서 30일간 확인하여 겔화 여부로 평가하였다

【발명의 효과】

- <70> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 이용하여 목재의 눈메꿈 및 하도, 상도 도장시 다음과 같은 장점을 가진다. 즉, 촉매를 사용하여 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지와 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지를 혼성화(Hybrid)시킨 1액형 폴리우레탄 수지 조성물을 이용한 바니쉬는 목재의 눈메꿈 및 하도, 상도 도료로서 건조성이 빨라 재도장 시간이 짧은 장점과 이 액형 도료와 같은 가사시간을 고려해야 되는 까다로운 작업조건이 없으며, 경화 후에 경도 및 내약품성이 우수하고 또한 촉매에 의해 건조 시간 조정이 가능하여 실 도장 조건에 따라 응용 적용 폭이 다양하여 다용도로 적용가능한 새로운 1액형 폴리우레탄 바니쉬 조성물을 제공할 수 있다.
- <71> 또한 상기 표 1에 나타난 바와 같이 동일한 1액형 폴리 우레탄 바니쉬 조성에서 촉매 첨가에 의한 건조 시간 단축 및 경도와 광택 증가 효과도 동시에 얻을 수 있었다. 따라서 실 도장 조건에서도 별도로 본 발명의 촉매를 첨가함으로 요구 작업 조건에 맞출수 있는 새로운 1액형 폴리우레탄 바니쉬 조성물을 제공할 수 있다.
- <72> 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

초기 건조성을 빠르게 하여 재도장성 시간을 단축해주는 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지 20 내지 50중량% 및 도장시 롤러 및 스프레이 작업성을 원활하게 해주며 코팅제로서의 역할을 하는 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지 50 내지 80중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지; 및

상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 상기 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지의 혼성(hybrid) 반응에 사용되는 촉매를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 2】

제1 항에 있어서, 촉매가 상기 폴리우레탄 수지에 대하여 중량비로 0.01 ~ 1.0 % 사용되는 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 3】

제1 항에 있어서, 상기 경성 세그먼트(Hard Segment) 폴리우레탄 수지가 톨루엔 디이소시아네이트를 이용한 트라이머 또는 트리올의 어덕터, 1.6헥사메틸렌 디이소시아네이트의 트라이머 또는 뷰렛 반응으로 얻은 수지, 이소포론 디이소시아네이트의 트라이머 또는 트리올의 어덕터, 디페닐 메탄 디이소시아네이트의 트라이머 또는 트리올의 어덕터 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 4】

제1 항에 있어서, 상기 연성 세그먼트(Soft Segment) 폴리우레탄 수지가 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 네오펜틸글리콜, 메틸프로판디올, 1,6헥산디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 캐스터오일로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알코올류, 및 툴루엔 디이소시아네이트, 1.6헥사메틸렌 디이소시아네트, 이소포론 디이소시아네이트 및 디페닐 메탄 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이소시아네이트류를 반응시켜 수득한 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 5】

제4 항에 있어서, 상기 알코올류가 폴리 에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리올, 네오펜틸 글리콜, 메틸프로판디올, 1,6헥산디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 및 캐스터오일로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 6】

제5 항에 있어서, 상기 폴리올은 선형의 타입이며, 중량 평균 분자량이 500 내지 3000인 폴리올의 함량은 상기 알코올 총량을 기준으로 30 내지 70몰%인 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 촉매가 메틸 모포린, 에틸 모포린, 트리에틸아민, 디메칠 벤질아민, 디메칠에탄올아민, 에틸렌디아민, 디메틸라우릴아민, 디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸에칠렌디아민, 테트라메틸헥사메틸렌디아민, 1.3.5 트리디아미노 메틸페놀, 1,4디아자-(2,2,2)비사이클로옥탄, 헥사메틸트리에틸렌테트라아민, Pb-나프티네이트, Pb-옥토에이트, 디부틸틴디라우리레이트, 틴에틸헥사노에이트, 지르코늄옥토에이트, 및 지르코늄나프티네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 8】

제1항에 있어서, NCO%가 4 내지 15%인 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물.

【청구항 9】

경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 준비하는 단계; 및

상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 20 내지 50 중량% 및 상기 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 포함하는 폴리우레탄 수지 혼합물에 대하여 촉매 0.01 ~ 1.0 %를 첨가하여 상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 상기 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 혼성중합하는 단계를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 조성물의 제조방법.

【청구항 10】

경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지를 준비하는 단계;

상기 경성 세그먼트 폴리우레탄 수지 20 내지 50 중량% 및 연성 세그먼트 폴리우레탄 수지 50 내지 80 중량%를 혼성중합하여 폴리우레탄 수지를 제조하는 단계;
상기 제조된 폴리우레탄 수지를 용제에 용해하여 도료를 제조하는 단계; 및
상기 도료에 촉매를 첨가하는 단계를 포함하는 1액형 폴리우레탄 수지 도료의 제조방법

【청구항 11】

제10 항에 있어서, 상기 제조된 폴리우레탄 수지에 대하여 상기 용제를 5 내지 20중량%를 사용하는 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 도료의 제조방법.

【청구항 12】

제10 항에 있어서, 상기 용제가 크실렌, 툴루엔, 또는 케톤류로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 도료의 제조방법.

【청구항 13】

제10 항에 있어서, 상기 도료에 촉매를 첨가한 후, 상기 촉매가 포함된 도료를 교반하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 1액형 폴리우레탄 수지 도료의 제조방법.